Über die Einwirkung
von
Benzoïn und Cuminoïn
auf einige Diamine.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen
vorgelegt von

Oskar Berlin
aus Nordhausen.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1893.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1895.

157

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Otto Fischer.

Seinem teuren Bruder Hugo

in

Liebe und Dankbarkeit gewidmet

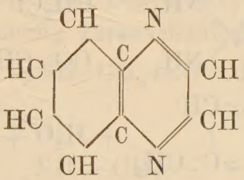
vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

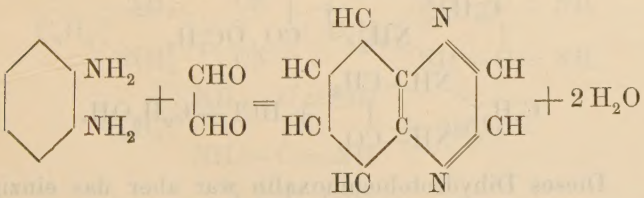
https://archive.org/details/IA41535724_0168

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, wie dem Privatdozenten Herrn Dr. Max Busch, für die überaus liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit und das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

In der Abhandlung über Chinoxalinbasen hat Hinsberg[1]) mehrere allgemeine Methoden angegeben, nach welchen aromatische Orthodiamine und o-Dicarbonyl-Verbindungen unter Bildung obengenannter Basen aufeinander einwirken. Diese Verbindungen bilden sich nämlich unter Schliessung eines Ringes von folgender Konstitution:



An Stelle der o-Dicarbonyl-Verbindungen können auch α-Chlor-Carbonyl-Verbindungen treten. In der genannten Weise wirken Glyoxal, α-Diketone, Oxalsäure, α-Ketonsäuren auf aromatische Orthodiamine ein unter Bildung von Chinoxalinen. So entsteht zum Beispiel bei der Einwirkung von Glyoxal auf Phenylendiamin nach der Gleichung



Chinoxalin. In ähnlicher Weise erhält man im Stickstoffkohlenstoffring substituierte Chinoxaline, so das Dimethylchinoxalin aus o-Phenylendiamin und α-Diketo-

---

[1]) Hinsberg, Ann. 237, 327.

butan, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array}\right. + CH_3—CO—CO—CH_3 =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N = C\,.\,CH_3 \\ \qquad\;\; | \\ N = C\,.\,CH_3 \end{array}\right. + 2\,H_2O.$$

Analog den α-Diketonen und α-Ketonsäuren wirken auch α-halogensubstituierte Ketone auf die Orthodiamine ein. Lässt man Monochloraceton und Toluylendiamin aufeinander einwirken nach der Gleichung:

$$C_7H_6\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array}\right. + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO\,.\,CH_3 \end{array} =$$

$$C_7H_6\left\langle\begin{array}{l} N = CH \\ \qquad | \\ N = C\,.\,CH_3 \end{array}\right. + H_2O + H_3 + HCl$$

so erhält man ein Methyltoluchinoxalin. Anders verhält sich die Sache bei der Einwirkung von α-Halogencarbonsäureestern auf die Orthodiamine. Hierbei erhielt Hinsberg[1]) ein hydriertes Chinoxalin; dasselbe entstand bei der Einwirkung von Monochloressigester auf o-Diamidotoluol, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_7H_6\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array}\right. + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{array} =$$

$$C_7H_6\left\langle\begin{array}{l} NH—CH_2 \\ \qquad\;\; | \\ NH—CO \end{array}\right. + HCl + C_2H_5OH.$$

Dieses Dihydrotoluchinoxalin war aber das einzige hydrierte Chinoxalin, welches Hinsberg darstellte. Er stellte nun Versuche an, um durch Reduktion von Azinen diese Dihydrochinoxaline zu gewinnen, indessen blieben

[1]) Hinsberg, Ann. 237, 329.

dieselben erfolglos. Vor einiger Zeit gelang es nun O. Fischer, eine allgemeine Synthese zur Darstellung dieser Dihydrochinoxaline aufzufinden, welche beruht auf der Einwirkung von α-Ketonalkoholen auf Orthodiamine. Bevor wir uns näher mit dieser Synthese beschäftigen, seien noch die weiteren Darstellungsmethoden von Chinoxalinen, welche bisher bekannt geworden, angeführt. Die erste stammt von Plöchl[1]) und Leuckart[2]), welche unabhängig von einander diese Synthese fanden. Dieselben reduzieren ein Gemisch von o-Nitrophenyl- und o-Nitrotolylglycocoll mit Zinn und Salzsäure. Durch die Reduktion entsteht eine Amidosäure, welche dann durch Kondensation das Dihydrooxychinoxalin liefert, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH.CH_2.CO.OH\\ NH_2\end{array}\right. =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH-CH_2\\ \qquad\;|\\ N=C.OH\end{array}\right. + H_2O.$$

Eine zweite hat Bladin[3]) gegeben. Derselbe lässt Cyangas auf Orthophenylendiamine einwirken, wobei ein Amidderivat gebildet wird, welches durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150^0 das Chinoxalin liefert, welcher Prozess nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\ NH_2\end{array}\right. + \begin{array}{c}CN\\ |\\ CN\end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH-C=NH\\ \qquad\;|\\ NH-C=NH.\end{array}\right.$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH-C=NH\\ \qquad\;|\\ NH-C=NH\end{array}\right. + 2H_2O =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N=C.OH\\ N=C.OH\end{array}\right. + 2NH_3.$$

[1]) Plöchl, Ber. 19, 6; 895

[2]) Leuckart, Ber. 20, 24.

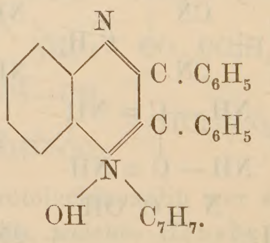
[3]) Bladin, Ber. 18, 666.

Die dritte rührt von Merz[1]) her, welcher fand, dass bei der Einwirkung von Brenzcatechin auf Äthylendiamin durch Erhitzen auf 200° Dihydrochinoxalin entsteht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + \begin{matrix} H_2N \,.\, CH_2 \\ | \\ H_2N \,.\, CH_2 \end{matrix} =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH - CH_2 \\ \quad\;\; | \\ NH \quad CH_2 \end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

In der weiteren Verfolgung dieser Reaktionen fand nun O. Fischer[2]), dass diese oben erwähnten Ketonalkohole sowohl auf o-Diamine als auch auf monosubstituierte o-Diamine unter Bildung von Dihydrochinoxalinen einwirken. So haben Benzoïn einerseits und o-Phenylendiamin, Phenyl-o-naphtylendiamin und o-Amidoditolylamin andererseits derartige Produkte gegeben. Interessant war es nun festzustellen, wie die verschiedenen Chinoxaline sich gegenüber Oxydationsmitteln verhielten. Die einfachen Dihydrochinoxaline gehen durch Oxydation leicht in die Chinoxaline über unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff. Anders verhalten sich die substituierten Dihydrochinoxaline. Sie bilden nämlich sogenannte Azoniumbasen, Verbindungen, welche beispielsweise folgende Konstitution besitzen.



[1]) Merz, Ber. 20, 1193.
[2]) O. Fischer, Ber. 24,5, S. 719.

β-Tolyldiphenyläthohydronaphtazoniumhydroxyd.

Diese Reaktionen fanden ihre volle Bestätigung, wie O. Fischer[1]) gezeigt hat, durch die Einwirkung von Benzoïn, Cuminoïn, Benzoylcarbinol auf o-Phenylendiamin, dessen Monomethyl-Verbindung, auf Toluylendiamin und seine Methyl- und Äthyl-Verbindungen, wie auch auf o-Naphtylendiamin und seine Monomethyl-, Äthyl-, Tolyl- und Phenyl-Verbindungen. In späterer Zeit sind noch solche Kondensationsprodukte durch Einwirkung von Furoïn auf Diamine dargestellt. Durch nachfolgende Versuche, welche auf Anregung des Herrn Professor O. Fischer angestellt sind, erfahren die erwähnten Reaktionen ihre weitere Bestätigung.

Einwirkung von β-Phenyl-o-naphtylendiamin auf Cuminoïn.

Bei der Darstellung des Cuminoïns muss ich bemerken, dass ich bei 10 gr Cuminol nicht wie M. Bösler[2]) in seiner Abhandlung über das Cuminoïn und Anisoïn angiebt, 2 gr Cyankalium anwendete, sondern die doppelte Menge, wodurch eine wesentlich bessere Ausbeute erzielt wurde. Das Cuminoïn muss ganz rein sein, das heisst den Schmelzpunkt 98° scharf besitzen, da es, auch nur in geringem Mass verunreinigt, die Krystallisation der aus den Kondensationen gewonnenen Körper verhindert.

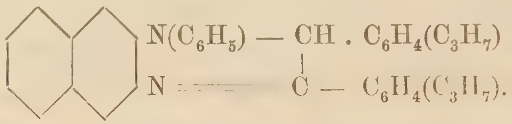
Molekulare Mengen von Cuminoïn und β-Phenyl-o-naphtylendiamin wirken beim Erhitzen auf 170° im geschlossenen Rohr unter Wasserabspaltung auf einander ein. Die Reaktion ist nach zwei bis drei Stunden vollendet. Man löst die Schmelze in der zwanzigfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols. Aus dieser Lösung krystallisiert nach längerem Stehen ein gelb gefärbtes Produkt aus. Zur Reinigung wird dasselbe aus Benzol

---

[1]) O. Fischer, Ber. 25 Nr. 14, 2826.

[2]) M. Bösler, Ber. 14, 323.

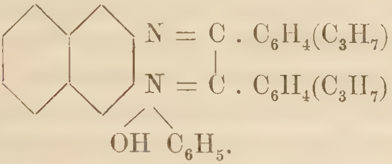
und Ligroïn umkrystallisiert. Die Verbindung bildet intensiv gelbe, glänzende Nadeln und Blättchen, ihr Schmelzpunkt liegt bei 151°. Die Substanz löst sich leicht in Benzol und Äther, schwer in Ligroïn und Alkohol. Die Lösungen in Benzol, Äther und Alkohol zeigen eine starke, grünlich-gelbe Fluorescenz. Mit konzentrierten Mineralsäuren giebt die Verbindung tiefrot gefärbte Salze, welche auf Zusatz von Wasser dissoziieren. Dem Körper kommt der Analyse gemäss folgende Konstitution zu:



Berechnet für $C_{36}H_{34}N_2$:	Gefunden:
C = 87,44 %	C = 87,22 %
H = 6,88 %.	H = 7,02 %.

Dieses Dihydrochinoxalin geht nun durch Oxydation in seine entsprechende Azoniumbase über. Zu diesem Zweck wird dasselbe fein gepulvert, in verdünntem Alkohol gelöst und nach Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure fügt man nach und nach Eisenchlorid hinzu, bis die rote Färbung verschwunden ist und sich in eine gelbe verwandelt hat. Das Eisensalz dieses Oxydationsproduktes krystallisiert schon auf dem Wasserbad in gelben glänzenden Nadeln aus. Dasselbe wird aus Alkohol umkrystallisiert. Um die Base aus diesem Eisensalz zu gewinnen, löst man dasselbe unter Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol in Wasser auf, fällt das Eisen mit Ammoniak und Natronlauge und schüttelt mit Äther öfters aus. Der Äther wird abdestilliert und die Azoniumbase bleibt krystallinisch zurück. Dieselbe krystallisiert aus absolutem Alkohol in Form gelber Nadeln aus. Die Base ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Ihre Lösungen zeigen eine prachtvolle grüne

Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt bei 106°. Der Körper besitzt folgende Konstitution:



Berechnet für $C_{36}H_{34}N_2O$:	Gefunden:
C = 84,46 %	C = 84,7 %
H = 6,59 %	H = 6,66 %
N = 5,41 %.	N = 5,49 %.

Das Eisensalz der Azoniumbase, welches in Alkohol unlöslich, aber löslich in Wasser ist, wird bei 120° getrocknet, darauf in viel Wasser gelöst und in siedendem Zustand das Eisen mit Ammoniak gefällt. Der auf dem Filter bleibende Rückstand, welcher aus Eisenhydroxyd und der freien Base besteht, wurde geglüht, wobei Eisenoxyd allein zurückbleibt.

Berechnet für $C_{36}H_{33}N_2Cl + FeCl_3$:	Gefunden:
Fe = 8,11 %.	7,92 %.

Von Salzen der Azoniumbase ist noch das Chlorid dargestellt worden. Zu diesem Zwecke löste man die Base in wenig Äther und setzte tropfenweise alkoholische Salzsäure hinzu. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb das Salz in gelben Nadeln zurück.

Berechnet für $C_{36}H_{33}N_2Cl$:	Gefunden:
Cl = 6,62 %.	Cl = 6,41 %.

Einwirkung von Benzoïn auf p-Bromphenylendiamin.

Bei der Darstellung des p-Bromphenylendiamins haben wir verschiedentlich andere Wege eingeschlagen, als diejenigen, welche A. Hübner[1]) in den Annalen Nr. 209 angegeben hat.

---

[1]) A. Hübner, Ann. 209, 365.

Um das Bromnitranilin aus dem p-Bromnitracetanilid zu gewinnen, wurde das Nitroprodukt mit starker konzentrierter Salzsäure so lange gekocht, bis die Flüssigkeit vollständig klar war. Die Flüssigkeit wurde filtriert, da sich dabei etwas Harz bildet, und in sehr viel Wasser unter eifrigem Umrühren eingetragen. Das Nitranilin fiel in dichten, gelben Flocken aus. Dasselbe wurde zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Aus diesem Nitranilin wurde das p-Bromphenylendiamin auf folgende Weise gewonnen. Die zur Umwandlung von Bromnitranilin in Bromamidoanilin nötige Menge Zinn wurde in einem Kolben mit roher starker Salzsäure erhitzt und das Nitranilin nach und nach in dieser Lösung eingetragen. Die Lösung, welche anfangs dunkelgelb ist, entfärbt sich vollständig.

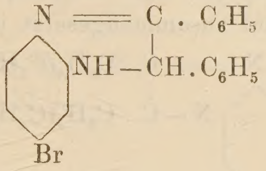
Bis hierher ist der Gang des Verfahrens bei der Darstellung von Bromamidoanilin aus Bromnitranlin der gleiche wie der, welchen Hübner angiebt. Die Lösung wurde dann zur Trockne verdampft, in Wasser gelöst und mit gleichen Teilen Wasser und Natronlauge übergossen. Darauf schüttelt man mit Äther aus, wobei die gebromte Base in den Äther geht. Der Äther wird gut getrocknet, abdestiliert und das zurückbleibende Produkt aus Benzol und Ligroïn umkrystallisiert.

Die Base scheidet sich in sehr schönen weissen Nadeln ab. Sie ist sehr empfindlich und färbt sich an der Luft und am Licht sehr schnell schwarz. Es ist sehr zweckmässig, das p-Bromphenylendiamin sofort nach dem Trocknen zu benutzen.

Molekulare Mengen dieses p-Bromphenylendiamins und Benzoïns wurden im geschlossenem Rohr drei Stunden lang auf 160° erhitzt.

Die Reaktion geht vor sich unter Austritt zweier Moleküle Wasser. Man löst die Schmelze in der zehn- bis fünfzehnfachen Menge absoluten Alkohols, aus welchem nach einiger Zeit ein gelbgefärbtes Produkt in

warzenähnlichen Krystallen auskrystallisiert. Dasselbe lässt sich leicht aus Benzol und Ligroïn umkrystallisieren. Die Lösungen zeigen eine schöne, grüne Fluorescenz und färben Papier intensiv gelb. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 149°. Die Base bildet mit konzentrierten Mineralsäuren tiefrot gefärbte Salze, welche auf Zusatz von Wasser dissoziieren. Der Analyse gemäss kommt dem Körper folgende Konstitution zu:



Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2Br$:	Gefunden:
C = 66,11 %,	C = 65,86 %,
H = 4,13 %.	H = 4,46 %.

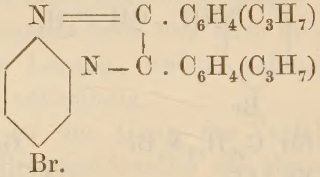
Einwirkung von Cuminoïn auf p-Brom-o-Phenylendiamin.

Auch bei dieser Kondensation wurden molekulare Mengen beider Körper im geschlossenen Rohr auf 170° erhitzt, und zwar drei Stunden. Die Schmelze, welche eine schöne, gelbe Farbe zeigte, wurde mit Alkohol behandelt. Die Lösung in absolutem Alkohol zeigte eine starke, grüne Fluorescenz und färbte Papier intensiv gelb. Hieraus und ferner aus dem Umstand, dass die Lösung in Alkohol mit konzentrierten Mineralsäuren tiefrot gefärbte Salze gab, welche auf Zusatz von Wasser auch dissoziiertem, musste gefolgert werden, dass in der Lösung in der That ein Dihydrochinoxalin vorhanden war. Aber alle Versuche, dasselbe in krystallinischer Form zu erhalten, blieben resultatlos. Wohl aber gelang es statt des erwartenden Dihydrochinoxalins das reine Chinoxalin zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurden auch molekulare Mengen von Cuminoïn und p-Bromphenylendiamin im geschlossenen Rohr vier Stunden und zwar nur auf 140° erhitzt. Die Schmelze zeigte keine gelbe Farbe, nur ganz schwache Fluorescenz in Alkohol gelöst.

Aus dieser Lösung krystallisierte nach kurzer Zeit ein weisses Produkt aus in schön ausgebildeten Nadeln. Dasselbe wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 155°.

Die Analyse zeigte, dass der Körper nach folgender Konstitutionsformel zusammengesetzt ist:



Berechnet für $C_{26}H_{25}N_2Br$:	Gefunden:
C = 70,1 %,	C = 70,44 %,
H = 5,61 %.	H = 5,12 %.

Einwirkung von Cuminoïn auf p-Tolylnaphtylendiamin.

Bei dieser Kondensation war es nötig, die beiden Körper im geschlossenen Rohr sechs Stunden lang bei 170° aufeinander einwirken zu lassen.

Erhitzt man kürzere Zeit, so bleibt unverändertes Cuminoïn zurück, welches die Krystallisation verhindert.

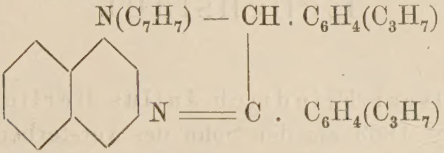
Bei höherer Temperatur, auch nur um einige Grad, bleibt statt des erhaltenen gelben Körpers ein schwarzes, amorphes Produkt zurück.

Gewöhnlicher Alkohol war zur Lösung der Schmelze nicht zu gebrauchen, da statt eines krystallinischen Produktes sich eine ölige Masse abschied. Deshalb wurde die Schmelze in Holzgeist gelöst, aus welcher Lösung ein schön gelb gefärbtes Produkt krystallisierte.

Was die Ausbeute betrifft, so kann man dieselbe nicht als eine gute bezeichnen.

Die Lösungen in Methylalkohol, Äther und Benzol fluorescieren mit prächtig grüner Farbe. Papier wird durch die Lösungen schön gelb gefärbt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 156^{0}.

Der Körper besitzt folgende Konstitution:



Berechnet für $C_{37}H_{36}N_2$:	Gefunden:
N = 5,51 %.	N = 5,67 %.

Lebenslauf.

Ich, Oscar Friedrich Julius Berlin, bin am 14. Oktober 1863 als der Sohn des verstorbenen Kaufmanns Albert Berlin und seiner gleichfalls verstorbenen Ehefrau Luise, geb. Dittmar zu Nordhausen a/Harz, Provinz Sachsen geboren. Zuerst besuchte ich die Vorklassen zum Gymnasium, dann dieses selbst bis zur Oberprima, Ostern 1886. In diesem Zeitpunkt bezog ich die Universität Jena, um Chemie zu studieren, zwei Semester lang. Darauf studierte ich, um mir technische Kenntnisse anzueignen, drei Semester an dem Polytechnikum zu Aachen. Nach Jena zurückgekehrt, blieb ich dort zwei Semester, um dann nach Erlangen überzusiedeln, wo ich im Sommer 1893 auf Grund meiner Arbeit zur mündlichen Doktorprüfung zugelassen wurde und dieselbe bestand.